

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN  
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
29 de Septiembre de 2005 (29.09.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2005/089042 A2**

(51) Clasificación Internacional de Patentes: Sin clasificar

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2005/000141

(22) Fecha de presentación internacional:  
17 de Marzo de 2005 (17.03.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P200400745 22 de Marzo de 2004 (22.03.2004) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): **UNIVERSIDAD DE SEVILLA** [ES/ES]; Vicerrector de Transferencia Tecnológica, c/Valparaíso, 5 1ª planta, E-41013 Sevilla (ES). **UNIVERSIDAD DE MÁLAGA** [ES/ES]; Campus de El Ejido, Plaza El Ejido s/n, E-29071 Málaga (ES).

(72) Inventores; e

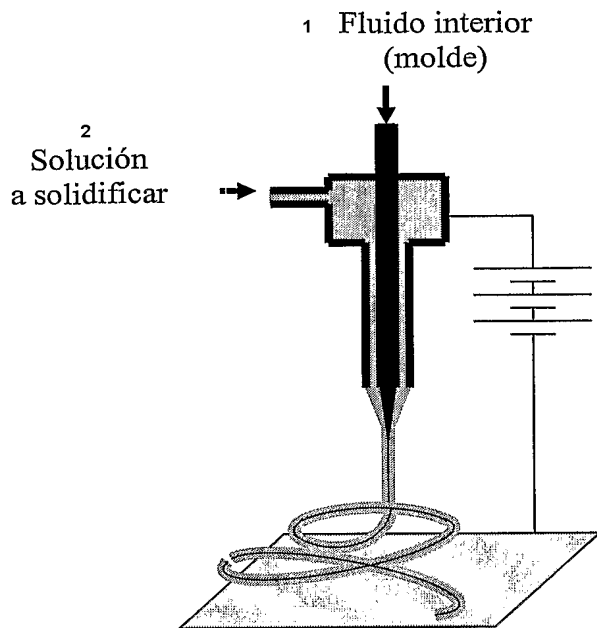
(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **BARRERO RIPOLL, Antonio** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Energética y Mecánica de Fluidos, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **GONZÁLEZ LOSCERTALES, Ignacio** [ES/ES]; Campus de El Ejido, Plaza El Ejido s/n, E-29071 Málaga (ES). **MÁRQUEZ SÁNCHEZ, Manuel** [VE/VE].

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR THE GENERATION OF COMPOSITE NANOTUBES AND NANOFIBRES FROM COAXIAL JETS

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA GENERAR NANOTUBOS Y NANOFIBRAS COMPUESTAS A PARTIR DE CHORROS COAXIALES



1 INTERNAL FLUID (MOULD)  
2 SOLUTION FOR SOLIDIFICATION

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing nanotubes from coaxial jets of immiscible liquids or poorly-miscible liquids. The purpose of the invention is to produce hollow fibres (nanotubes) or composite fibres having diameters ranging from a few micras to tens of nanometers and comprising walls, in the case of nanotubes, with a thickness ranging from hundreds of nanometers to a few nanometers. The inventive nanotube-formation method involves the generation of coaxial nanojets of two liquids using electrohydrodynamic technology.

(57) Resumen: La invención descrita en este documento permite fabricar nanotubos a partir de chorros coaxiales de líquidos inmiscibles o pobremente miscibles. El objetivo es producir fibras huecas (nanotubos) o fibras compuestas con diámetros comprendidos en un rango de unas pocas micras hasta unas decenas de nanómetros, y con paredes, en el caso de nanotubos, cuyo espesor mide desde unas centenas de nanómetros hasta unos pocos nanómetros. En este procedimiento de formación de nanotubos se recurre a la generación de nano-chorros coaxiales de dos líquidos mediante técnicas electro-hidro-dinámicas.

WO 2005/089042 A2



(84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

— *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe*

*Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.*

Procedimiento para generar nanotubos y nanofibras compuestas a partir de chorros coaxiales

5

### Objeto de la invención

La invención descrita en este documento permite fabricar nanotubos a partir de chorros coaxiales de líquidos inmiscibles o pobremente miscibles. El objetivo es producir fibras huecas (nanotubos) o fibras compuestas con diámetros comprendidos en un rango de unas pocas micras hasta unas decenas de nanómetros, y con paredes, en el caso de nanotubos, cuyo espesor mide desde unas centenas de nanómetros hasta unos pocos nanómetros. En este procedimiento de formación de nanotubos se recurre a la generación de nano-chorros coaxiales de dos líquidos mediante técnicas electro-hidro-dinámicas. Si mediante condiciones de excitación adecuadas (térmica, de evaporación, química, física, óptica) se lograra que el fluido que fluye por el exterior del nanochorro coaxial solidifique antes de que el chorro rompa mientras que el que fluye por el interior del nano-chorro coaxial permanece en fase líquida se obtienen entonces fibras cilíndricas con estructura núcleo-cáscara, cuyo interior es el *líquido* que no solidifica, mientras que el exterior es una estructura cilíndrica sólida (o suficientemente sólida) que permite mantener la forma fibrilar del micro- o nano-chorro. El líquido puede escapar de forma natural del interior de la fibra al recogerse éstas en un colector, generando así nanofibras huecas o nanotubos. Una de las ventajas de la invención, respecto a otras técnicas existentes para la fabricación de nanotubos, es que el uso de *nano-moldes líquidos* (el líquido interior hace las veces de molde) permite reducir, el número de operaciones y de procesos necesarios para la formación de nanotubos. Hay que indicar que en el caso de que el líquido interior también solidificase se obtendrían nano-fibras compuestas utilizando el mismo procedimiento.

### Estado de la técnica

Desde el descubrimiento de los primeros nanotubos de carbono (*S. Iijima. Nature* 354, 56, 1996; *A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E.*

*Fischer, R. E. Smalley. Science, 273, 483, 1996.*), la generación de estructuras tubulares con diámetros submicrométricos y longitudes 100 veces el diámetro o mayores ha despertado el interés de científicos e ingenieros. Actualmente, estructuras cilíndricas tales como nanotubos, de otros materiales distintos del

5 carbono, se han constituido en candidatos ideales para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas en campos tan diversos como: pantallas de emisores por campo y medios magnéticos (*N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk and T. S. Mayer. Adv. Mater. 15, 780, 2003*), biocatálisis y bioseparación (*D. T. Mitchell, S. B. Lee, L. Trofin, N. Li, T. K. Nevanen, H. Soderlund and C. R. Martin. J. Am.*

10 *Chem. Soc, 124, 11864, 2002.*), administración controlada de medicamentos (*J. M. Schnur. Science, 262, 1669, 1993.*), adsorbentes (*Y. Zhang and A. Reller, Chem. Comm. 606. 2002*), e incluso convertidores de movimiento micro-fluídico en energía eléctrica (*J. Yang, F. Lu, L. W. Kostiuik, D. Y. Kwok. J. Micromech. Microeng., 13, 963, 2003.*).

15

Hay una gran variedad de materiales empleados para construir esas estructuras tubulares. Por ejemplo, el grupo de Grenier (*M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H., Wendorff, A. Greiner. Adv. Mater. 12, 637, 2000.*) desarrolló su propio proceso, denominado TUFT, para

20 generar nanotubos de materiales poliméricos, metálicos e incluso híbridos. La técnica consiste en generar, por medios electrodinámicos (electrospinning) nanofibras de cierto polímero denominado PLA (poly(L-lactide)), y utilizar estas nanofibras como nano-molde. Posteriormente, esas nanofibras se recubren del material deseado mediante deposición química de vapor (proceso comúnmente

25 denominado Chemical Vapor Deposition o CVD). Una vez recubiertas, las fibras de PLA (nano-moldes) se degradan térmicamente y se extraen del interior, dejando únicamente la estructura tubular del material que se depositó por CVD. Li y sus colaboradores (*S. Ai et al. J. Am. Chem. Soc., 125, 11140, 2003.*) usaron la pared de los poros cilíndricos de una membrana como nano-moldes externos. En

30 este caso, el flujo de un fluido con los precursores apropiados, en unas condiciones específicas, a través de dichos poros originaba cierta deposición de material, capa-a-capa, sobre las paredes de los poros. Llegado cierto punto, se eliminaba la membrana mediante una degradación apropiada, quedando sólo los nanotubos recrecidos en el interior de los poros cilíndricos. En general, existen

35 referencias en la literatura a diferentes procesos para generar nanotubos de semiconductores, polímeros, metales y otros materiales (*S. M. Liu, L. M. Gan, W.*

D. Zhang, H. C. Zeng. *Chem. Mater.* **14**, 1391, 2002; H. Q. Cao, Y. Xu, J. M. Hong, H. B. Liu, G. Yin, B. L. Li, C. Y. Tie, Z. Xu. *Adv. Mater.* **13**, 1993, 2001; C. M. Zelenski, P. K. Dorhout. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 734, 1998; C. R. Martin. *Science*, **266**, 1961, 1994; V. M. Cepak, C. R. Martin. *Chem. Mater.*, **11**, 1363, 1999; C. R. Martin. *Chem. Mater.* **8**, 1738, 1996). Sin embargo, en todos ellos se hace uso de moldes sólidos para dar la forma a los nanotubos.

Por otro lado, también existen procesos para generar nanotubos en los que no se usan moldes. En estos procesos, la formación de la estructura tubular está dirigida por fuerzas exclusivamente químicas (self-assembly), pero presentan la desventaja de que la química es muy específica: el simple cambio de un precursor por otro, químicamente muy parecido, anula generalmente el proceso de formación de nanotubos (R.M. Wang, Y. J. Xing, J. Xu, D. P. Yu. *New J. Phys.*, **5**, 115, 2003; W. Chen. L. Q. Mai, Q. Xu, Q. Y. Zhu, J. F. Peng, published on web [www.scipress.com/0-87849-926-1/145.htm](http://www.scipress.com/0-87849-926-1/145.htm), 2003; V. Ya. Prinz, A. V. Chekhovskiy, V. V. Preobrazhenskii, B. R. Semyagin, A. K. Gutakovsky, *Nanotechnology*, **13**, 231-233, 2002; H. Matsui, C. Holtman, *Nano Lett.*, **2**, 887. 2002).

Incluso en los procedimientos en que se usan nano-moldes, es necesario que alguna fuerza dirija las moléculas que formarán el nanotubo hacia la pared del nano-molde y fuerce su *ensamblaje*. Es decir, todos los métodos se ven afectados por la componente química específica que causa el auto-ensamblado de las moléculas apropiadas sobre el nano-molde, lo que resta generalidad al proceso, aunque no tan dramáticamente como en los métodos exclusivamente químicos. Además, los métodos basados en nano-moldes sólidos, sobre los que se ensamblarán las moléculas que formarán el nanotubo, necesitan de múltiples pasos para generar el nanotubo a partir de los materiales básicos: (1) formación del nano-molde sólido, (2) ensamblado de la estructura sobre el nano-molde, (3) degradación o descomposición del nano-molde, y (4) extracción del residuo del nano-molde. Estos 4 pasos suelen describirse en la literatura como sólo 3: o bien no se considera la formación del nano-molde, o bien los pasos (3) y (4) se consideran un único paso. En definitiva, en el mejor de los casos, los mejores procesos actualmente descritos en literatura constan de al menos 3 pasos.

### Explicación detallada de la invención

La rotura de micro- y nano-chorros coaxiales de dos líquidos inmiscibles (o poco miscibles), generados mediante el empleo de fuerzas electro-hidro-dinámicas, ha sido recientemente explotada para producir cápsulas líquidas, con estructura núcleo-cáscara, de tamaños que van desde decenas de micras hasta pocos cientos de nanómetros (*I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo. International PCT/ES02/00047; I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Márquez, A. M. Gañán-Calvo. Science, 295, 1695, 2002*). Cuando el fluido que forma la cáscara de la cápsula es susceptible de solidificar, el resultado que se obtiene son cápsulas sólidas con núcleo líquido. Algunos ejemplos se han aplicado a materiales alimenticios (*R. Bocanegra, I. G. Loscertales, A. Gaonkar, D. Pechack, M. Marquez, A. Barrero, J. Aerosol Sci. Abstracts of the European Aerosol Conference, 491, Madrid, 31 Aug.-5 Sep. 2003; I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo, M. Marquez. Internacional Patent PCT/US02/02787*), foto-polímeros (*I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Márquez, A. M. Gañán-Calvo. Science, 295, 1695, 2002*), e incluso sustancias sol-gel (*G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales. J. Amer. Chem. Soc. 125, 1154, 2003*); en particular, en ese último caso, el líquido interior se extraía a través de los poros de la cáscara para formar esferas huecas submicrométricas.

Es posible, también, obtener estructuras con geometría cilíndrica si se evita la rotura del nano-chorro coaxial; esto es, si el tiempo de solidificación del líquido exterior es menor que el tiempo que el chorro tarda en romper. En efecto, el uso de fuerzas electro-hidro-dinámicas para producir un nano-chorro de un único líquido capaz de solidificar y formar así nano-fibras está siendo explotado extensivamente bajo el nombre genérico de electrospinning (*J. Doshi and D. H. Reneker, J. Electrostat. 35, 151, 1995; Fong, H. Chun, I. and Reneker D.H. Polymer 40, 4585-4592, 1999; Larsen, G., Wagner, J., Vu, D., Nguyen, C., Lotero, E. Chem. Mater. 10, 3756, 1998*). La diferencia sustancial del método aquí descrito con el "electrospinning" es que, en el primer caso, el nano-chorro está formado por dos líquidos que fluyen coaxialmente, y si el líquido exterior solidificase antes de que la inestabilidad capilar (responsable de su rotura) lo rompa en nano-gotas, se obtendría una nano-fibra compuesta, con un líquido en el interior y una estructura cilíndrica sólida en el exterior. Obviamente, si ambos materiales solidifican se

obtendría una nano-fibra compuesta. Sin embargo, si el líquido interior permanece en estado líquido, cuando esta nano-fibra compuesta se recoja sobre una superficie, el líquido escapará del interior de la estructura cilíndrica, pues no hay “cierre” que lo retenga, dejando por tanto un nano-tubo sólido. En tal caso, el

5 líquido interior juega el papel de nano-molde *líquido*, en claro contraste con el estado del arte descrito en el apartado anterior. Además, tanto el nano-molde líquido como el ensamblado que produce la solidificación ocurren simultáneamente, también en marcado contraste con otras técnicas existentes, en las que el molde se fabrica de modo independiente. Finalmente, dado el carácter

10 líquido del nano-molde, no es necesario degradarlo como en el caso de nano-moldes sólidos; más aún el nano-molde líquido es capaz de abandonar el interior de la estructura nano-tubular de forma natural, sin necesidad de procesos de extracción específicos. En el caso más desfavorable, un lavado con un disolvente apropiado permitiría eliminar los restos del líquido-molde del interior de los

15 nanotubos.

La invención que se propone aquí se basa en la combinación de técnicas de polimerización y de auto-ensamblado (self-assembly), habitualmente empleadas para la generación de nano-fibras, con la formación de micro- o nano-chorros

20 compuestos generados mediante el procedimiento y dispositivo recogidos en (*I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo. International PCT/ES02/00047; I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M. Márquez, A. M. Gañán-Calvo. Science, 295, 1695, 2002*). El objeto es la generación de micro- o nano-chorros coaxiales tales que el líquido que fluye por el

25 exterior del micro- o nano-chorro pueda solidificar antes de que dicho micro- o nano-chorro se rompa. Los materiales habitualmente empleados en procesos de electrospinning y self-assembly para la formación de fibras o partículas, o cualesquiera otro con capacidad de solidificar, son candidatos adecuados para ser empleados como líquido exterior. Para la formación del líquido interior sólo se

30 requiere que la solubilidad de éste con el líquido exterior sea lo suficientemente baja como para evitar que la estructura núcleo-cáscara del micro- o nano-chorro se pierda durante el proceso de solidificación del líquido exterior. Respecto al proceso de formación del micro o nano-chorro compuesto, cualquiera de los dos líquidos, el exterior o el interior, pueden actuar como conductor para la formación

35 del micro/nanochorro (*I. G. Loscertales, A. Barrero, I. Guerrero, R. Cortijo, M.*

Márquez, A. M. Gañán-Calvo. *Science*, **295**, 1695, 2002; J. M. López-Herrera, A. Barrero, A. Lopez, I. G. Loscertales, M. Marquez. *J. Aerosol Sci.* 34, 235, 2003).

**Ejemplo 1. Uso de formulación de tipo sol-gel, con precursores de silicio, para generar nanotubos en un solo paso. El líquido interior es aceite de oliva.**

En este ejemplo el líquido que solidifica consiste en una formulación tipo sol-gel de TEOS, que al solidificar (gelar) genera óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). El líquido interior que actúa como molde es, en este ejemplo, aceite de oliva comercial, adquirido en un comercio. Ambos líquidos son inyectados a caudal constante mediante sendas bombas de jeringa. El rango de los caudales de cada líquido puede variar entre 0.1 y 10000 microlitros/hora para el líquido exterior y entre 0.1 y 10000 para el interior. El dispositivo para la generación del micro/nanochorro, que se esquematiza en la Fig. 1 es el descrito en (I. G. Loscertales, R. Cortijo, A. Barrero, A.M. Gañán-Calvo. *International PCT/ES02/00047*) y como se describe allí, si se establece una diferencia de potencial entre los capilares concéntricos y la placa colectora, se forma un menisco cónico compuesto (cono de Taylor compuesto) anclado en los capilares, con un menisco en el interior del otro. De cada uno de los vértices emana un micro- o nano-chorro que al fluir coaxialmente da lugar a un chorro coaxial, compuesto, de estructura núcleo-corteza. La configuración resulta ser estacionaria para un rango apropiado de caudales y diferencias de potencial. En esta configuración, la formulación sol-gel fluye por el exterior, mientras que el aceite de oliva fluye por el interior de ese micro- o nano-chorro compuesto.

La formulación sol-gel se ha envejecido apropiadamente para que el exterior del micro- o nano-chorro solidifique antes de que éste rompa en gotas. La rotura en este caso produce porciones cilíndricas de longitud típicamente mayor de 10 veces el diámetro, preferiblemente mayor de 100 veces el diámetro, denominadas fibras compuestas, que se recogen directamente sobre el colector. Estas fibras cilíndricas compuestas exhiben una estructura núcleo-corteza, de forma que la cáscara o corteza está hecha de  $\text{SiO}_2$  mientras que el núcleo contiene aceite de oliva. Dado que el núcleo de esas fibras cilíndricas es líquido (aceite de oliva), éste puede escapar del interior de la fibra, aunque parte puede quedar atrapado en el interior. Un simple lavado con hexano u otro disolvente, o bien exposición de las fibras a un vacío moderado, permite eliminar los restos de aceite, quedando por



tanto fibras huecas (nanotubos) de  $\text{SiO}_2$ , con diámetros submicrométricos, y espesores de pared menores de 100 nm.

Resultados de este experimento, obtenidos mediante espectroscopia electrónica de barrido, se muestran en la Fig. 2. En la Fig. 2 (A) se muestra el aspecto de las fibras recién recogidas en el colector. En la Fig. 2 (B) se muestra el detalle de algunas de ellas que se han roto para exponer el interior hueco de las mismas. En este caso no se ha seguido ningún procedimiento explícito para evacuar el aceite del interior de las fibras. Tan solo la exposición al vacío, necesaria para metalizar la superficie de las fibras para poder visualizarlas en el microscopio electrónico. Los diámetros de los nanotubos están próximos a los 500 nm, mientras que el espesor es algo menor de 75 nm. En este caso el pre-envejecimiento de la formulación sol-gel fue tal que resultó en un tiempo de solidificación comparable al de rotura del chorro. Esto puede observarse en el diámetro variable de algunas de las fibras (aspecto de salchichón) como consecuencia de las inestabilidades varicosas responsables de la rotura final del chorro si antes no solidificase la formulación sol-gel.

**Ejemplo 2. Uso de formulación de tipo sol-gel, con precursores de silicio, para generar nanotubos en un solo paso. El líquido interior es glicerina.**

En este ejemplo el líquido que solidifica consiste en una formulación tipo sol-gel de TEOS enteramente similar a la del ejemplo anterior. El líquido interior que actúa como molde es, en este ejemplo, glicerina comercial, sin tratamiento alguno y que por ser un líquido mucho más viscoso que el aceite usado en el ejemplo anterior, el chorro será mucho más estable; esto es, su tiempo de rotura será mucho mayor que en el caso anterior. Los caudales de inyección de ambos líquidos están en el mismo rango que los del apartado anterior y el montaje experimental es enteramente análogo. El nano-chorro coaxial que fluye del vértice del menisco electrificado está formado por un núcleo interior (glicerina) y la formulación sol-gel que constituye la cáscara exterior líquida.

Los resultados de este experimento han sido analizados mediante espectroscopia electrónica de barrido, algunas de cuyas fotografías se muestran en la Fig. 3. En la Fig. 3 (A) se muestra el aspecto de las fibras que se han cortado transversalmente

para exponer su estructura tubular, una vez recogidas en la placa colectora. En la Fig. 3 (B) se muestra el detalle de una de ellas, de diámetro de unos 400 nm y espesor de pared de unos 60 nm. Nótese que las fibras son completamente cilíndricas ya que el material exterior solidifica antes de que las inestabilidades varicosas tengan tiempo de desarrollarse.

10

15

20

25

30

35

## Reivindicaciones

1. Método para producir nanotubos y nano-fibras compuestas con estructura núcleo-cáscara, a partir de chorros coaxiales, que consiste en forzar un primer líquido a través de un primer tubo capilar electrificado para formar un cono de Taylor a la salida de dicho tubo capilar, desde cuyo vértice se emite un delgadísimo chorro de líquido cuyo caudal varía entre 0.1 y 10000 microlitros/hora y en forzar un segundo líquido, inmiscible o pobremente miscible con el primer líquido, a través de un segundo tubo capilar, donde este segundo tubo capilar esta situado en el interior del primer tubo capilar y aproximadamente concéntrico con él, de manera que al fluir el segundo líquido se forme un menisco, anclado a la salida del segundo tubo capilar, en el interior del cono de Taylor formado por el primer líquido, de forma que un chorro del segundo líquido cuyo caudal varía entre 0.1 y 10000 microlitros/hora se emite desde la punta del menisco cónico del segundo líquido y de forma que el chorro del segundo líquido fluye simultáneamente y por el interior del extremadamente delgado chorro del primer líquido, formando ambos un extremadamente delgado chorro compuesto en el que ambos líquidos fluyen coaxialmente; De forma que el segundo tubo capilar puede estar a un potencial eléctrico igual o diferente al del primer tubo capilar y la diferencia de potencial máxima entre uno de los dos capilares y el electrodo de tierra varía entre 1V y 100 kV; De forma que los meniscos compuestos y el chorro pueden formarse en una atmósfera dieléctrica, en un baño de líquido dieléctrico, o en vacío; Tal que el chorro compuesto consiste en un núcleo interior formado por el segundo líquido y una capa externa o recubrimiento formado por el primer líquido, y tal que el diámetro exterior del chorro compuesto tiene un diámetro comprendido entre 300 micras y 5 nanómetros. Tal que el primer líquido (el que fluye por el exterior) es susceptible de sufrir una transformación de fase de líquido a sólido, de forma que el tiempo de cambio de fase (solidificación) del primer líquido sea comparable o menor que el tiempo de residencia del primer fluido en el chorro coaxial.
2. El método de la reivindicación 1, tal que el primer líquido es un polímero, o contiene mezclas de polímeros, capaz (capaces) de solidificar bajo una excitación apropiada, de forma que el tiempo de solidificación del primer

líquido es comparable o menor que el tiempo de residencia del primer fluido en el chorro coaxial.

- 5        3. El método de la reivindicación 1, tal que el primer líquido es una formulación que contiene precursores capaces de gelar (formulaciones sol-gel), de forma que el tiempo de solidificación del primer líquido es comparable o menor que el tiempo de residencia del primer fluido en el chorro coaxial.
- 10       4. Los métodos reivindicados en 2, y 3, de modo que la solidificación del primer líquido produce fibras compuestas con estructura núcleo-cáscara, tal que el núcleo está formado por el segundo líquido.
- 15       5. El método de las reivindicaciones 1 a 4, de forma que el diámetro de las fibras compuestas varía entre 300 micras y 5 nanómetros.
- 20       6. El método de la reivindicación 5, de forma que la longitud de las fibras compuestas varía entre 1 y 1000 veces el diámetro de las mismas.
- 20       7. El método de las reivindicaciones 1a 6, de forma que la longitud de las fibras compuestas sea mayor de 1000 veces el diámetro de las mismas.
- 25       8. El método de las reivindicaciones 1 a 6, de forma que el espesor de la pared sólida de las fibras compuestas varíe entre un 99% y un 1% del diámetro de las mismas, preferiblemente entre un 75% y un 15% del diámetro de las mismas.
- 30       9. Los tubos sólidos resultantes de extraer el segundo líquido del interior de las fibras compuestas fabricadas según 1 a 6 y sujetas a las reivindicaciones 7, 8.
- 35       10. Los métodos reivindicados en 2, y 3, de modo que la solidificación del primer líquido produce fibras compuestas con estructura núcleo-cáscara, tal que el núcleo está formado por el segundo líquido y éste solidifique en tiempos del orden del tiempo de solidificación del primer líquido; esto es fibras coaxiales.

11. El método de las reivindicaciones 1 a 3 y 10, de forma que el diámetro de las fibras coaxiales varíe entre 300 micras y 5 nanómetros.
- 5 12. El método de la reivindicación 11, de forma que la longitud de las fibras compuestas varíe entre 1 y 1000 veces el diámetro de las mismas.
- 10 13. El método de las reivindicaciones 1 a 6, de forma que el espesor de la pared sólida de las fibras compuestas varíe entre un 99% y un 1% del diámetro de las mismas, preferiblemente entre un 75% y un 15% del diámetro de las mismas.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

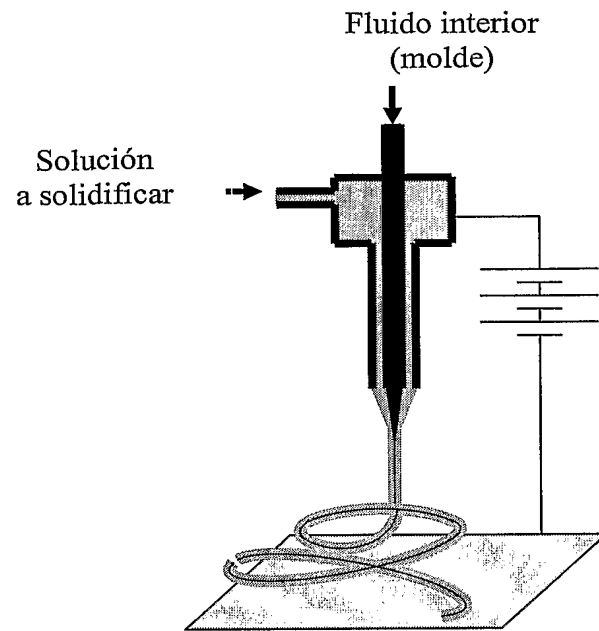


Figura 1

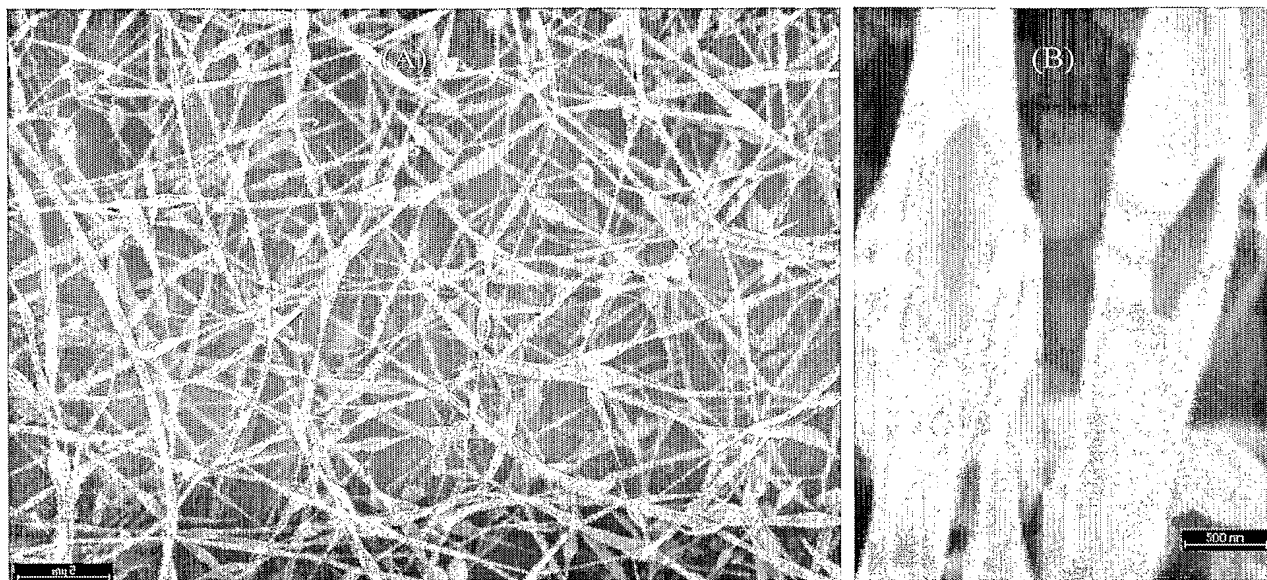


Figura 2

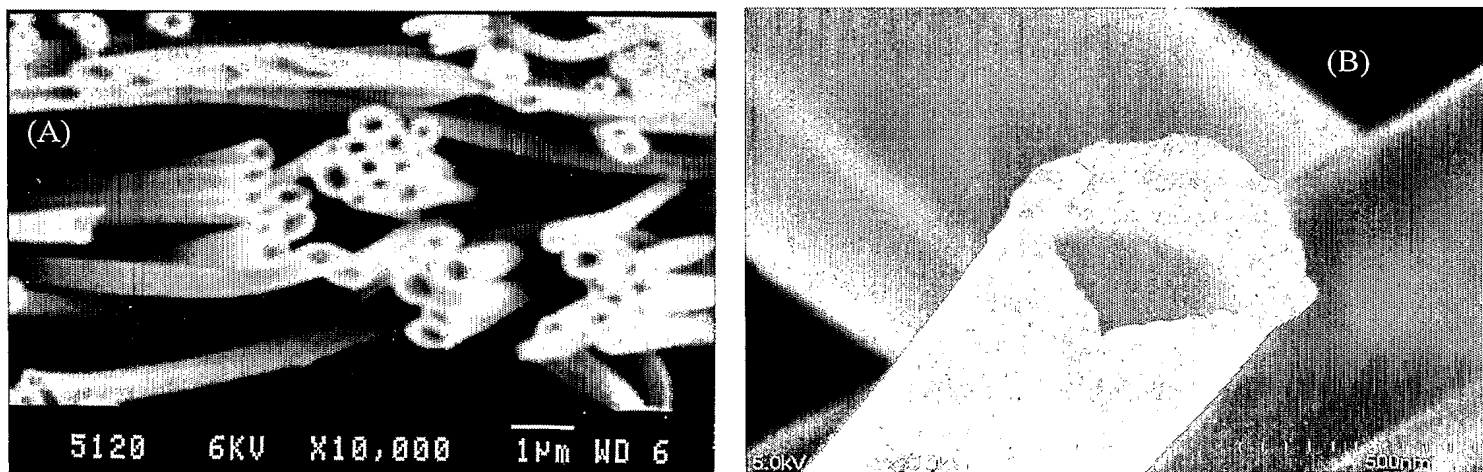


Figura 3